

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2010 Thomson Reuters. All rights reserved.

0002697456

WPI Acc no: 1983-731361/ 198332

Surface treating agent for paper - comprising graft copolymer of polyether with water-soluble ethylenically unsatd. monomer with carboxyl, amide or sulphonic acid gp. etc.

Patent Assignee: SAN-NOPCO KK (SANN-N)

Patent Family (2 patents, 1 countries)							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 58109700	A	19830630	JP 1981208335	A	19811222	198332	B
JP 1991002999	B	19910117	JP 1981208335	A	19811222	199107	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1981208335 A 19811222

Patent Details					
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 58109700	A	JA	13	0	

Alerting Abstract JP A

Agent consists of a graft copolymer of (A) 10-90 wt.% polyether, (B) 10-90 wt.% water sol. ethylenically unsatd. monomer (B1) having carboxyl, amide or sulphonic acid gp. and/or ethylenically unsatd. monomer (B2) having functional gp. hydrolysable into carboxyl gp., and when necessary, (C) monomer other than above.

(B) accounts for at least 50 mol.% of (B+C). When (B2) is used, it is hydrolysed. The agent may contain (D) crosslinking agent selected from among polyvalent metal cpds., aldehydes, poly epoxides, cpds., halo-epoxy alkanes and polyisocyanate cpds. (A) is an alkylene oxide adduct of alcohol, carboxylic acid, amine, amide or urethane. Agent is added in amts. of 0.001-50 pts. wt. per 100 pts. solid of binder for coating for paper.

The agent improves fluidity and water retention of paper coating and shows surface sizing effect.

Class Codes

International Patent Classification					
IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C08F-283/06; D21H-001/38; D21H-019/24; D21H-003/38			Secondary		"Version 7"

DWPI Class: A14; A25; A82; F09; G02

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—109700

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月30日

D 21 H 1/38

7921—4 L

1/28

7921—4 L

// D 21 H 3/38

7921—4 L

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 紙の表面処理剤および表面処理法

⑯ 発明者 林良宏

東海市名和町秋葉36—1

⑰ 特 願 昭56—208335

⑯ 発明者 竹下和宏

東海市名和町秋葉36—1

⑱ 出 願 昭56(1981)12月22日

⑲ 発明者 上村孟史

⑰ 出 願 人 サンノプロ株式会社

京都市伏見区深草中の島町14番

京都市東山区一橋野本町11番地

地の10

⑲ 代理人 三洋化成工業株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

紙の表面処理剤および表面処理法

2. 特許請求の範囲

1. ポリエーテル(A)とカルボキシル基、アミド基またはスルホン酸基を有する水溶性のエチレン性不飽和単量体(B-1)および加水分解によりカルボキシル基に誘導可能な官能基を有するエチレン性不飽和単量体(B-2)からなる群から選ばれる~~水溶性~~エチレン性不飽和単量体(B)および必要により他の単量体(C)とを、(A)、(B)および(C)の総計中(A)が10～90重量%、(B)と(C)との合計が10～90重量%、かつ(B)と(C)との合計中(B)が50モル%以上、(C)が50モル%~~以下~~でグラフト重合し、(B)として(B-2)を用いた場合は(B-2)を加水分解して得られるグラフト重合体および必要により架橋剤(D)からなる紙の表面処理剤。

2. 架橋剤(D)がイオン架橋を形成しうる多価金属化合物、アルデヒド類、ポリエポキシド化合物、ハロエポキシアルカン類、ポリイテシアネート化

合物である特許請求の範囲第1項記載の紙の表面処理剤。

3. ポリエーテル(A)がアルコール類、カルボン酸類、アミン類、アミド類またはウレタン類のアルキレンオキシド付加重合体である特許請求の範囲第1または第2項のいずれかに記載の紙の表面処理剤。

4. 該処理剤が紙塗設用流動性改良剤である特許請求の範囲第1～第3項のいずれかに記載の紙の表面処理剤。

5. 該処理剤が保水剤である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の紙の表面処理剤。

6. 該処理剤が表面サイズ用である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の紙の表面処理剤。

7. ポリエーテル(A)とカルボキシル基、アミド基またはスルホン酸基を有する水溶性のエチレン性不飽和単量体(B-1)および加水分解によりカルボキシル基に誘導可能な官能基を有するエチレン性不飽和単量体(B-2)からなる群から選ばれる~~水溶性~~エチレン性不飽和単量体(B)および必要により

他の単量体(C)とを、(A)、(B)および(C)の総計中(A)が10~90重量%、(B)と(C)の合計が10~90重量%、かつ(B)と(C)の合計中(B)が50モル%以上、(C)が50モル%未満でグラフト重合し、(B)として(B-2)を用いた場合は(B-2)を加水分解して得られるグラフト重合体、またはこのグラフト重合体と架橋剤(D)とからなる紙の表面、処理剤を、紙塗被塗料中のバインダー100重量部(固形分換算)に対して0.001~50重量部添加した紙塗被塗料を用いる紙の表面処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紙の表面処理剤に関する。詳しくは顔料およびバインダーを主体とする紙塗被塗料用の流動性改良剤、および保水剤に関するものであり、また表面サイズ剤に関するものである。近年コート紙の生産性の向上、原価の低減、省エネルギー等の観点より高濃度、高速塗工が注目され検討されている。高濃度塗工のため紙塗被塗料の固形分を高める方法として、顔料に、クレーに比較して低粘度を与える炭酸カルシウムを併用する方法、

するエチレン性不飽和単量体(B-2)からなる群から選ばれる水溶性のエチレン性不飽和単量体(B)および必要により他の単量体(C)とを、(A)、(B)および(C)の総計中(A)が10~90重量%、(B)と(C)との合計が10~90重量%、かつ(B)と(C)との合計中(B)が50モル%以上、(C)が50モル%未満でグラフト重合し、(B)として(B-2)を用いた場合は(B-2)を加水分解して得られるグラフト重合体からなる紙の表面処理剤である。

本発明において用いるグラフト重合体を構成するポリエーテル(A)としてはとくに限定されず、例えば、アルコール類、カルボン酸類、アミン類、アミド類、ウレタン類などの活性水素を有する化合物のアルキレンオキシド付加重合体があげられる。これら活性水素を有する化合物の具体例としては例えば下記のものがあげられる。

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリス

バインダーとしてはでん粉のような天然バインダーを減じてラテックスを多く使用する方法あるいは、でん粉を全く使用しないいわゆるオールラテックス処方等が行なわれている。かかる高濃度のコーティングカラーにおいては、保水性の不足流動性の不良等が問題となるためカルボキシメチルセルローズナトリウム塩(以後CMCと称す)、アルギン酸ナトリウム、アルカリ感応性ラテックス等のような保水剤、流動性改良剤を添加する方法が試みられている。しかしながらこれらの保水剤、流動性改良剤は十分な流動特性を与えることができず、特に高速コーターで塗工される場合には、スクラッチ、ストリーク等が発生しやすいという欠点をもつていた。

本発明者らは、これらの欠点を改良すべく研究を重ねた結果本発明に到達した。

すなわち本発明はポリエーテル(A)とカルボキシル基、アミド基またはスルホン酸基を有する水溶性のエチレン性不飽和単量体(B-1)および加水分解によりカルボキシル基に誘導可能な官能基を有

テルアルコール、セチルアルコール、ステアリアルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの飽和1価アルコール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ピナコール、グリセリン、ブタントリオール、ヘキサントリオール、およびペンタエリスリトール、ソルビトールなどのエリスリット、ペンチット、ヘキシット類、およびポリグリセリンポリビニルアルコールなどの飽和多価アルコール、およびセルロース、澱粉、デキストリン、グアガムなどのポリサッカライドおよびその誘導体などの高分子多価アルコール。ビニルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール、シンナミルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリル酸などの不飽和アルコール。ベンジルアルコール、ベンズヒドリルアルコール、トリフェニルカルビノール、フェニルエチルアルコールなどの芳香族アルコール。フェノール、ヒドロキノ

ン、カテコール、ピロガロール、クレゾール、ニトロフェノール、アミノフェノール、ナフトールおよびフェノールスルホン酸およびその塩などの誘導体などで代表されるフェノール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ステアリン酸などの1塩基飽和カルボン酸およびシユウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ダイマー酸、ブタントリカルボン酸などの多塩基飽和カルボン酸。アクリル酸、オレイン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸。フェニル酸、安息香酸、トルイック酸、フタル酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸などの芳香族カルボン酸。

メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アリルアミン、アニリンなどの第1アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルア

ミンなどの第2アミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリアミン。

上記カルボン酸類とアンモニアまたは上記アミン類との脱水縮合反応により得られる形のアミド、例えばホルムアミド、アセトアミド、プロピオン酸アミド、酪酸アミド、吉草酸アミド、カブロン酸アミド、ステアリン酸アミド、アクリルアミド、シユウ酸アミド、コハク酸アミド、マロン酸アミド、グルタル酸アミドなどの酸アミド。N-エチルプロピオンアミドなどの置換アミド。アジピン酸、ダイマー酸など多塩基酸とジエチレントリアミン等ポリアミンとの脱水縮合によるポリアミドなどで代表されるポリアミド類。

メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネートなどのモノイソシアネートやトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイ

ソシアネートなどの多官能イソシアネートとアルコール類またはアミン類、ポリエーテルポリオールおよびポリオール化合物と多塩基酸よりなるポリエステルポリオールを反応させて得られる形のモノまたはポリウレタン化合物。

グリコール酸、乳酸などのオキシカルボン酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルカトールアミン、およびグリシン、アラニン、リジンなどのアミノ酸、ラウリン酸モノエタノールアミドなどの酸アルカノールアミドなどの2種以上の活性水素を有する化合物も使用できる。

これらの活性水素化合物に付加するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドがあげられ、これらを単独あるいは2種以上を使用する。これらのうちで好ましいものはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドである。二種以上のアルキレンオキシドの付加方法はランダム状であつてもよくまたブロック状であつてもよい。

またポリエーテル(A)としては、上記の活性水素を有する化合物へのアルキレンオキシド付加重合方法により得られるポリエーテル以外に多価アルコールの酸アルカリまたは金属酸化物などを触媒として脱水縮合されたポリエーテルたとえばエチレングリコールまたはグリセリンの水酸化ナトリウムを触媒とし約250℃で脱水縮合されたポリエーテル、多価アルコールに水素化アルカリ金属あるいはアルカリ金属を反応させて得られる多価アルコールのアルコラートとポリハロゲン化合物との脱金属塩反応により得られるポリエーテルたとえばエチレングリコールに水素化ナトリウムを反応させて得られるナトリウムアルコラートとジクロロエタンとを150℃以上に加熱して得られるポリエーテル、多価アルコールと不飽和結合を有する化合物との付加反応により得られるポリエーテルたとえばグリセリンとアセチレンを三弗化ホウ素を触媒とし約250℃、15気圧で反応させて得られるポリエーテルなど各種の方法を用いて得られるポリエーテルも含められる。

これらのポリエーテルは必要により、その末端水酸基を各種方法で変性して使用に供することもできる。末端水酸基の変性方法としては一塩基酸たとえば酢酸、ステアリン酸などを用いた常法によるエステル化、1価アルコールたとえばプロピルアルコール、ステアリルアルコールなどを用いた常法によるエーテル化、モノイソシアネートたとえばオクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど、あるいは1価アルコール、1塩基酸、第二アミンなどとジイソシアネートとのウレタンプレポリマーたとえばメタノール、ラウリルアルコールまたはジイソプロピルアミンとキレンジイソシアネートとを活性水素に対しイソシアネート基を約2~2.5倍モル量使用して常法により反応させたウレタンプレポリマーを用いた常法によるウレタン化などの方法がある。またこれらのポリエーテルは、多官能イソシアネート、多塩基酸、多官能エポキシ樹脂を用いて二量体以上に架橋させて使用に供することもできる。

ポリエーテル(A)の分子量は通常200~200万で

あり好ましくは1000~80万、さらに好ましくは2000~10万である。

アルキレンオキシドが付加される活性水素1個あたりの分子量についていえば、通常150~200万、好ましくは500~80万、さらに好ましくは1000~10万となり、活性水素1個あたりのアルキレンオキシド付加モル数では通常3~45,000、好ましくは10~18,000、さらに好ましくは20~2800である。活性水素1個あたりの分子量が150より小さい場合は保水効果が不足となり分子量が200万より大きい場合は紙塗被塗料の粘度が上昇しすぎ流動性改良が困難となり好ましくない。

これらのうちで好ましいものは1価および2価アルコールのアルキレンオキシド付加重合体、1塩基酸および2塩基酸のアルキレンオキシド付加重合体、第1アミン、第2アミンのアルキレンオキシド付加物、1塩基酸または二塩基酸とポリアミンとからなるポリアミドのアルキレンオキシド付加物およびモノイソシアネートまたはジイソシアネートとポリアルキレンオキシドとからなる

ポリウレタンのアルキレンオキシド付加重合体である。更に好ましくは2価アルコールのアルキレンオキシド付加重合体、2塩基酸のアルキレンオキシド付加重合体、第1アミンのアルキレンオキシド付加重合体、二塩基酸とポリアミンとからなるポリアミドのアルキレンオキシド付加物およびジイソシアネートとポリアルキレンオキシドからなるポリウレタンのアルキレンオキシド付加物がある。

グラフト重合体を構成する~~水溶性の~~エチレン性不飽和単量体(B)〔以下単量体(B)または(B)という〕としては、重合して得たグラフト重合物をそのまま使用に供しうるカルボキシル基、アミド基またはスルホン酸基を有する水溶性の単量体(B-1)〔以下単量体(B-1)または(B-1)という〕と、加水分解して使用に供しうる加水分解によりカルボキシル基に誘導可能な官能基を有するエチレン性不飽和単量体(B-2)〔以下単量体(B-2)または(B-2)という〕が使用できる。

単量体(B-1)の具体例としては下記のものがある。

げられる。

1.(メタ)アクリル酸(アクリル酸およびメタアクリル酸を意味する。以下同様の表現を用いる。)

、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和モノまたはポリカルボン酸などで代表されるカルボキシル基含有単量体。

2.(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸トリメチルアミン塩、(メタ)アクリル酸トリエタノールアミン塩、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸ナトリウム、マレイン酸メチルアミン塩などのエチレン性不飽和モノまたはポリカルボン酸の水溶性塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)などで体表されるカルボン酸塩基含有単量体。

3.(メタ)アクリルアミドのようなアミド基含有単量体。

4.ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-

ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピルスルホン酸などの脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸類で代表されるスルホン酸基含有単量体。

5. 上記スルホン酸基含有単量体のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などのスルホン酸塩基含有単量体。

これらの中で好ましいものは容易に水溶性が付与でき、重合度の調整も容易で、高いグラフト率も得られ易い(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸およびそれらのナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩、および(メタ)アクリルアミドであり、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸および(メタ)アクリルアミドである。

単量体(B-2)の具体例としては下記のものがある。

1. 無水マレイン酸、無水イタコン酸などのカルボン無水物基含有単量体。

不飽和アルコール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン-オキシプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート(ポリオキシエチレン-オキシプロピレングリコールはランダムでもブロックでも良い。以下同様。)グリセリンモノ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、多価アルコールなどポリオール類のエチレン性不飽和エステル、ポリオキシエチレン-オキシプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル(末端水酸基はエーテル化またはエステル化されていてもよい)などのエチレン性不飽和エーテル~~化またはエステル化されていてもよい~~などのエチレン性不飽和エーテル~~など~~などで代表される水酸基またはエーテル基含有単量体。

2. メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル

3. (メタ)アクリロニトリルのようなニトリル基含有単量体

これらのうち好ましいものは容易に加水分解が可能で、容易にグラフト重合体を得られかつ高いグラフト率も得られる無水マレイン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートであり、さらに好ましいものは無水マレイン酸およびメチル(メタ)アクリレートである。

本発明のグラフト重合体は水溶性の単量体(B)に加えて他のエチレン性不飽和単量体(C)(以下単量体(C)または(C)という)を共重合させたものでもよい。このような単量体(C)としては前記の単量体(B-2)にあげられたエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、ニトリル基含有単量体以外に例えば下記のものがある。

1. (メタ)アリルアルコールなどのエチレン性

2. N-メチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン性不飽和N-モノまたはジアルキル置換(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドンのようなビニルラクタム類などで代表されるアミド基含有単量体。

3. ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルフマレートなどのエチレン性不飽和モノまたはジカルボン酸のアミノ基含有エステル

4. 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールなどの複素環式ビニル化合物などで代表されるアミノ基含有単量体。

5. N,N,N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイロキシエチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ、3-(メタ)アクリロイロキシプロブルトリメチルアンモニウムクロリドなどで代表される4級アンモニウム塩基含有単量体

6. スチレン、エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニルなどの非水溶性の単量体

7. 酢酸ビニル、酢酸(メタ)アリルなどのエチレン性不飽和アルコールのエステル、

8. ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルエチレングリコール、ジビニルスルホン、ジビニルエーテルおよびジビニルケトンなどのジまたはポリビニル化合物、N,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのようなビスアクリルアミド、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ-オキシエチレン-オキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールなどのポリオールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸およびフマル酸などの不飽和モノまた

はポリカルボン酸との不飽和ジまたはポリエステル化合物、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのポリエポキシドと、(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸との不飽和ジまたはポリエステル化合物、ポリエチレングリコールジアリルエーテルなどの上記ポリオールのジまたはポリ(メタ)アリルエーテル化合物、ジアリルフタレートジアリルアジペートなどのポリカルボン酸のジまたはポリ(メタ)アリルエステル化合物、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルアクリレートなどのポリオールのモノ(メタ)アクリエーテルと不飽和カルボン酸とのエステル化合物、およびヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとキシリレンジイソシアネートとのジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステルなどのポリイソシアネートと水酸基含有単量体とから得られるカルバミルエステル化合物などで代表される少くとも2個の重合性二重結合を有する化合物。

9. グリシジル(メタ)アクリレート、^N-メチ

ロール(メタ)アクリルアミドなどで代表される少くとも1個の重合性二重結合とカルボキシル基、水酸基またはアミド基などと反応しうる少くとも1個の官能基を有する化合物。

これらのうち好ましいものは、容易に共重合し、高いグラフト率も得られ易いメチル(メタ)アクリレート、のような(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリ-オキシエチレン-オキシプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオール類のエチレン性不飽和エステル、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのN-モノまたはジアルキル置換アクリルアミド、N-ビニルピロリドンのようなビニルラクタム類、スチレン、

酢酸ビニルのようなエチレン性不飽和アルコールのエステル、ジビニルエチレングリコール、ジビニルスルホンなどのポリビニル化合物、およびN,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのようなビスアクリルアミドであり、さらに好ましく

はメチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのようなポリオールのエチレン性不飽和エステル、N-ビニルピロリドンのようなビニルラクタム類、スチレン、酢酸ビニル、ジビニルエチレングリコール、ジビニルベンゼン、およびN,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミドである。二個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体は、グラフト重合体に耐水性あるいは流動特性の変化を付与し得る。

さらに本発明のグラフト重合体は必要により前記(C)以外に耐水性付与、流動特性の変化付与の目的で(A)、(B)または(C)と架橋反応しうる下記の架橋剤(D)〔以下架橋剤(D)または(D)という〕を併用してもよい。このような架橋剤(D)としては反応性官能基を少くとも2個有する化合物やイオン架橋を形成しうる化合物などが使用でき具体例としてはたとえば下記のもの挙げられる。

水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化マグネシウム、酸

化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケルなど、周期律表Ⅱ族、Ⅲ族、Ⅳ族など多価金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物および酢酸塩、硼砂のような硼酸塩、およびアルミニウムイソプロピラートのような多価金属のアルコラートなどで代表されるイオン架橋を形成する多価金属化合物。

ホルマリンおよびグリオキサールなどのアルデヒド類、エチレングリコールジグリシジルエーテルおよびグリセリンジグリシジルエーテルなどのポリエポキシ化合物、エピクロルヒドリンのようなハロエポキシアルカン、およびキシリレンジイソシアネートおよびトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物で代表されるカルボキシル基、水酸基またはアミド基と反応する官能基を少なくとも2個有する化合物。

これらのうち好ましいものはカルシウム、マグネシウムあるいはアルミニウムなどの多価金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩および酸化物、硼砂のような硼酸塩、エチレングリコールジグリ

シジルエーテルのようなポリエポキシ化合物およびエピクロルヒドリンのようなハロエポキシアルカンであり、さらに好ましくはカルシウム、マグネシウムあるいはアルミニウムなどの多価金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩および酸化物、硼砂のような硼酸塩およびエチレングリコールジグリシジルエーテルのようなポリエポキシ化合物である。

本発明のグラフト重合体において、ポリエーテル(A)と単量体(B)および単量体(C)との割合はポリエーテル(A)が10~90% (重量%、以後全て重量%) に対して単量体(B)および(C)との合計が10~90%、好ましくは(A)が20~80%、(B)および(C)との合計が20~80%、さらに好ましくは(A)が20~70%、(B)および(C)との合計が30~80%用いられる。(A)が10%未満の場合には、流動性が低下し90%を超える場合には耐水性が低下するため好ましくない。

他のエチレン性不飽和単量体(C)を共重合、またはグラフト重合させる場合、(C)が(B)と(C)との合計中50モル%未満、好ましくは35モル%未満、

さらに好ましくは25モル%未満用いられ、かつ(C)として2個以上の重合性二重結合を有する不飽和単量体または1個の重合性二重結合と(A)または(B)と反応する官能基を有する不飽和単量体を用いた場合、(C)が(B)と(C)との合計の10モル%未満、好ましくは6モル%未満、さらに好ましくは3モル%未満使用される。(C)が上記範囲にある場合は得られるグラフト重合体が基本的に非熱溶解性となり、優れた耐熱性が得られる。(C)が上記範囲を超える場合には流動特性が低下し得られるグラフト重合体の耐熱性も低下するので好ましくない。単量体(B)として、(B-2)を用いた場合には、加水分解後に上記範囲となるようにすることができる。架橋剤(D)は、架橋剤(D)の種類により好ましい使用量は異なるが、(B)、(C)および(D)の総計に対して通常10モル%未満好ましくは6モル%未満、さらに好ましくは3モル%未満使用され、架橋剤(D)が上記範囲を超えると流動性改良効果が低下するので好ましくない。

ポリエーテル(A)と単量体(B)および必要により他

の単量体(C)を重合させる方法としては通常のグラフト重合法を用いることができ、たとえば重合触媒を用いる方法、および紫外線、電子線、放射線などを照射する方法などがあげられるが重合触媒を用いる方法が容易に重合体を得られ好ましい。重合触媒の具体例としては例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムなど過硫酸塩系、硝酸第二セリウムアンモニウムなど第二セリウム塩系および過酸化水素系などのレドックス触媒またはアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどのラジカル重合触媒が挙げられる。これらのうち好ましいものは、高いグラフト率が得られ好ましい粘弾性が得られる過硫酸塩系、第二セリウム塩系および過酸化水素系のレドックス触媒である。

本発明の重合において、必要であれば重合溶媒として、水や、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンおよびジメチルホルムアミドなどの水溶性の有機溶剤、トルエン、キシレンなどの非水溶性の有機溶剤、およびこれらの混

合物を使用することができる。特に(B)として(B-1)を用いた場合重合の進行と共にそのポリエーテルのグラフト重合体は熱溶融性を失う為重合溶媒が用いられる。重合溶媒として好ましいものは水および水と上記水溶性の有機溶剤の混合物である。また重合度調整の為アセトアルデヒド、クロロホルム四塩化炭素およびドデシルメルカプタンなどの添加剤を使用することもできる。また本発明において、重合触媒を使用する場合の重合温度は触媒の種類により異なるが通常10~150℃、好ましくは20~100℃である。

また重合方法としてはたとえば、1.(A)、(B)、(C)および重合触媒を同時に混合し反応させる方法、2.(A)、(B)および(C)の混合系中へ重合触媒を滴下しながら反応させる方法、3.(A)と重合触媒の混合系中へ(B)および(C)を同時または(B)および(C)のいずれかを先に他を後に滴下しながら反応させる方法、4.(A)の中へ(B)、(C)および重合触媒の混合物を滴下させながら反応させる方法、5.(A)と(B)または(C)のいずれかの混合系中へ重合触媒と残りの単量体の

混合物を滴下する方法、6.(A)、重合触媒および(B)または(C)のいずれかの混合系中へ残りの単量体を滴下する方法、7.(A)と、(B)または(C)のいずれかを重合反応させた後、残りの単量体をさらに反応させる方法、などいろいろあり、得られるグラフト重合体の性状および性能はそれぞれ異なり望む性能に応じ好ましい重合方法を選ぶことができる。

本発明において行なわれる加水分解は通常の方法を用いることができる。たとえば単量体(B-2)を含む重合体またはその水溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムまた必要に応じ水を加え、通常10~100℃で攪拌し加水分解すればよい。

単量体(B)として(B-2)を使用し、(B-2)の一部を加水分解せず残在させ、この未加水分解(B-2)を他の単量体(C)に相当させてもよい。

本発明におけるポリエーテル(A)と、単量体(B)および他の単量体(C)とのグラフト重合体において、カルボキシル基は遊離、塩または部分的に中和した部分塩のいずれの形態でもよい。しかしグラフト重合において特に重合溶媒として水または水と

水溶性有機溶剤の混合物を用い、(B-1)としてカルボキシル基含有単量体を含む単量体を用いた場合、重合中に生成するグラフト重合体の水への溶解性不良が引き起こされる場合があり、カルボキシル基はナトリウム、カリウムまたはアンモニウムなどの水溶性塩あるいは部分塩として水溶性を増大させて重合させることが好ましい。また得られたグラフト重合体は取扱いの容易さおよび溶解の容易さの点より塩または部分塩の形のものが好ましい。塩としてはナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属の塩、アンモニウム塩、およびモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、^{エタノールアミン}モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンあるいはモルホリンなどの複素環式アミンなどアミンの塩が挙げられる。これらの塩のうち溶解性および適用性の点よりアルカリ金属塩およびアンモニウム塩が好ましい。塩の形のもの(B-1)として塩の形のものを用いて重合させたものでも重合後に塩にしたものでもよく、

また(B-2)を用いて重合させ加水分解して塩としたものでもよい。

架橋剤(D)を使用する方法としては(D)を重合反応前、反応中または反応後、重合系に加え、架橋剤の種類により異なるが、通常10~200℃、好ましくは20~180℃で常法に従い、反応せしめ架橋を行なわせる。

本発明で用いるグラフト重合体の粘度は5%濃度の水溶液の粘度で通常2~50,000cps、好ましくは5~1,000cps、さらに好ましくは5~500cpsである。2cps未満のものでは保水性付与効果が低く、50,000cpsを越えるものでは好ましい流動特性が得にくく好ましくない。

本発明で用いる水溶性のエチレン性不飽和単量体の幹ポリマーのグラフト効率〔(グラフトした幹ポリマー量(gr)/幹ポリマー量(gr))×100%〕は種々選ぶことができるが、通常1~100%、好ましくは5~100%、さらに好ましくは10~100%である。

幹ポリマーのグラフト効率の測定は、溶剤抽出

法または分別沈澱法により行なえばよい。この分離に用いられる溶剤の種類は、用いられる単量体(B)および(C)の種類により異なり適宜選ぶ必要がある。グラフト効率の測定法についてより具体的に説明するとたとえばポリエチレンオキシドとアクリル酸ナトリウムからなる形のグラフト重合体の希薄水溶液(濃度10重量%以下)を約10倍量(重量基準)の20℃以下のメタノール中に攪拌下滴下し、析出した重合物を含む溶液を遠心分離器にかけ上澄液を回収し、残りの析出した重合物をソックスレー抽出器に移しメタノールを用いて抽出を行なう。その抽出液と上記回収された上澄液とからメタノールを留去して未反応ポリエーテルを得る。これより幹ポリマーのグラフト効率を計算する。

本発明の紙の表面処理剤は溶液のままでも、乾燥粉碎して使用してもよくまた、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、防腐防霉剤、殺虫殺菌剤、分散剤、消泡剤、消臭剤、香料、増量剤、染料および顔料などを含有または混合して使用してもよ

セテート、クロロブレン、塩化ビニルおよびブチルメタアクリレートの均質重合体、同様にポリビニルアルコールの如き水性媒質中に少なくとも部分的に可溶性の重合性材料のラテックスが挙げられる。

本発明の紙の表面処理剤の使用量(固形分換算)は顔料100部(重量部、以下同様)に対して通常0.001~30部、好ましくは0.01~15部、さらに好ましくは0.1~5部であり、あるいは、バインダー100部(固形分換算)に対して通常0.001~50部、好ましくは0.01~30部、さらに好ましくは0.1~20部である。顔料あるいはバインダー100部に対し0.001部未満の場合には流動性改良効果、保水効果が不足し、顔料100部に対し80部より多い場合、あるいはバインダー100部に対し50部より多い場合には被覆紙の耐水性が低下する傾向が出るため好ましくない。

本発明の紙の表面処理剤を用いた紙塗被塗料は通常水性分散液の形で使用され、必要に応じてその他の添加剤、例えば分散剤(ピロリン酸ナトリ

ウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなど)、消泡剤(脂肪酸エステル、リン酸エステル、ポリグリコール、シリコン化合物など)、潤滑剤(ステアリン酸カルシウム、ワックスなど)、耐水化剤(尿素樹脂、メラミン樹脂、グリオキサールなど)、防腐剤(ホルマリンなど)、蛍光染料等が添加される。また、本発明以外の保水剤、流動性改良剤たとえばCMC、アルギン酸ナトリウムなどを併用することもできるが、これらの使用量は、本発明の処理剤の50重量%以下で使用することが好ましい。50重量%より多い場合には、流動性改良効果が低下する。

紙塗被塗料は知られた技術、例えばエアナイフコーター、トレーリングブレードコーター、インバーテイドブレードコーター、ロールコーター、アプリケーションにより紙基質に適用することができる。塗被後乾燥し必要に応じカレンダーリングまたはスーパーカレンダーリング仕上を行う。塗被の温度は通常10~60℃、乾燥温度は通常90~130℃、カレンダーリング、スーパーカレンダーリングの

温度は60~100℃である。

また本発明の処理剤は表面サイズ剤としても使用でき、塗工量は種々変えることができるが通常0.01~5 gr(固形分換算)/m²好ましくは0.05~2 gr/m²、さらに好ましくは0.1~1 gr/m²である。表面サイズをなしうる紙は特に限定されず広汎な原紙に適用でき、内添サイズ剤処理の有無あるいは紙力増強剤処理の有無にかかわらず使用でき広範囲のpH領域で抄紙された紙に適用できる。その使用法は、~~本発明は~~本発明の処理剤の水溶液を常法によりサイズプレス、ドクターナイフブレード、あるいはカレンダーなどで紙に適用した後、乾燥すればよい。

本発明の紙の表面処理剤は紙塗被塗料の保水性、流動性を改良し、塗被紙のスクラツチスト、リーク等を防止し、平滑な塗被層を与えるという効果を有し、さらに平滑な塗被層を与えることにより、白紙光沢ならびに印刷光沢をも向上するという効果をもっている。また本発明の紙の表面処理剤は非熱溶解型であり、グロスカレンダーでの汚れも

少いという効果を有している。さらに表面サイズ剤としても優れた性能を有している。またこれら以外に浮水性向上剤、紙力増強剤、分散剤としての効果も有している。

上記性能および効果はポリエーテルあるいは水溶性のエチレン性不飽和単量体単独の重合体またはその塩、あるいはそれらの混合物では全く得られないものである。

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、以下の実施例において部とは重量部を意味する。

実施例1~7

グラフト重合体(I)

攪拌器、温度計および窒素吹込管をつけた反応装置にコハク酸にエチレンオキシドとプロピレンオキシドをモル比9:1でランダム付加させた形の分子量約3500のポリエーテル85部メタアクリルアミド15部、アクリル酸80部、アクリル酸ナトリウム30部、ステレンスルホン酸ナトリ

ウム1部、および水525部を入れ攪拌下窒素置換後、50℃で35部の過硫酸アンモニウム10%水溶液と0.3部の亜硫酸水素ナトリウム10%水溶液を添加し50℃で5時間反応させた後87.1部の水酸化ナトリウム50%水溶液を加えて攪拌中和し淡黄色のグラフト重合体(I)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度(25℃)は48cpsであつた。

グラフト重合体(II)

実施例1と同じ反応装置にラウリルアミンにエチレンオキシドを付加させた分子量約6000のポリエーテル100部、アクリル酸45部、メタクリル酸エチル7部、メタクリル酸ソーダ25部および水600部を入れ攪拌下窒素置換後、30℃で25部の過硫酸アンモニウム10%水溶液と2部の亜硫酸水素ナトリウム10%水溶液を添加し、30℃で10時間反応させた後50.0 grの水酸化ナトリウム50%水溶液を加え約70℃で攪拌し、中和および部分加水分解を行ない淡黄色のグラフト重合体(II)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度は68cpsであつた。

グラフト重合体(III)

アジピン酸50.0部とテトラエチレンペンタミン55.5部を常法により反応させて得た分子量約2100のポリアミド樹脂にエチレンオキシドを付加し分子量約35000のポリエーテルを合成した。実施例1と同じ反応装置にこのポリエーテル100部、メタアクリル酸25部、アクリル酸ソーダ5部、ヒドロキシエチルメタクリレート8部、エタノール10部および水580部を入れ、攪拌下溶解窒素置換後、40℃で0.4部のビタミンC10%水溶液および3.8部の過酸化水素35%水溶液を添加し40℃で6時間攪拌反応させた後26.4部の50%水酸化ナトリウム水溶液および1.29部の水酸化カルシウムを加えて中和し淡褐色のグラフト重合体(III)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度(25℃)は190cpsであつた。

グラフト重合体(IV)

乾燥したポリエチレングリコール(分子量約2000)116部とキシリレンジイソシアネート10.5部をキシレン溶液中、120℃で反応させキシレン除去後、分子量約63000のポリウレタン樹脂を

得た。実施例と同じ反応装置にこのポリウレタン樹脂80部、メタクリル酸35部、アクリル酸ソーダ15部、メタクリル酸エチル5部、N,N-メレンビスアクリルアミド0.1部および水400部を入れ攪拌下溶解し窒素置換後50℃で20部の過硫酸アンモニウムと2部の亜硫酸水素ナトリウムを添加し50℃で6時間攪拌反応させた後、29.3部の水酸化ナトリウム50%水溶液を加えて攪拌して部中中和(メタクリル酸の90%中和)を行ない微黄色透明のグラフト重合体(Ⅳ)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度(25℃)は118cpsであつた。

またグラフト重合体(Ⅳ)5部(固形分)を水45部に溶解しこれを800部のメタノール中に攪拌下滴下すると、白色綿状固体が析出した。この綿状固体を含む溶液を6000rpmの遠心分離器に80分かけ上澄液を分離した。残りの綿状固体をソックスレー抽出器に移しメタノールにて8時間抽出した。抽出液と上記上澄液とから500~15mmHg, 30~80℃でメタノールを留去ポリエーテル0.52部を得た。またソックスレー抽出器に残った固体を

部および水660部を入れ攪拌下窒素置換後50℃で4.8部の過酸化水素35%水溶液と5部のビタミンC10%水溶液を添加し50℃で6時間攪拌反応させた後75部の水酸化ナトリウム50%水溶液を加え攪拌しアクリルアミドの加水分解を行ない淡黄色白濁のグラフト重合体(Ⅴ)の水溶液を得た。

5%水溶液の粘度は75cpsであつた。

グラフト重合体(Ⅵ)

実施例1と同じ反応装置に分子量約6000のポリエチレンオキシド50部、アクリル酸メチル30部、酢酸ビニル5部、およびスチレン1部を入れ攪拌下窒素置換後50℃で2.5部の過硫酸アンモニウム10%水溶液と0.2部の亜硫酸水素ナトリウム10%水溶液を添加し50℃で6時間攪拌反応させた後、水220grを加え溶解した後20.9部の水酸化ナトリウム50%水溶液を加えアクリル酸メチルおよび酢酸ビニルの90%相当の加水分解を行ない微黄色白濁のグラフト重合体(Ⅵ)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度は83cpsであつた。

上記本発明のグラフト重合体I~Ⅵおよび比較

8mmHg, 70℃で5時間乾燥し4.40部の白色固体を得た。乾ポリマーのグラフト効率は67.4%であつた。

グラフト重合体(Ⅶ)

実施例1と同じ反応装置に、エチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドをモル比80:20でランダム付加させた分子量約7000のポリエーテル95部、アクリル酸60部、メタアクリル酸ソーダ45部および水600部を入れ攪拌下窒素置換後、50℃で17部のビタミンC10%水溶液と15部の過酸化水素35%水溶液を添加し50℃で5時間攪拌反応させた後83.3部の水酸化ナトリウム50%水溶液を加えて攪拌し中和を行ない微黄色透明のグラフト重合体(Ⅶ)の水溶液を得た。5%水溶液の粘度(25℃)は28cpsであつた。

グラフト重合体(Ⅷ)

実施例1と同じ反応装置に、1,4-ブタンジオールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドをモル比90:10でランダム付加させた分子量約8500のポリエーテル95部、アクリルアミド70

例としてポリアクリル酸ソーダ(Ⅷ)(平均分子量約500,000)、ポリエチレンオキシド(Ⅸ)(平均分子量約150,000)、ⅧとⅨの重量比1:1の混合物(X)、CMC(Ⅹ)(平均分子量約30,000)アルギン酸ソーダ(Ⅺ)(1%水溶液粘度60cps)、およびグラフト重合体(Ⅶ)の未加水分解物(ⅩⅡ)を用いたコーティングカラーの物性、コーティングカラーの塗工紙物性を第1表に、また該グラフト重合体(Ⅶ)、(Ⅷ)および比較例として酸化澱粉を用いた紙に対する表面サイズ試験の結果を表2に示した。

コーティングカラーの調製は高速攪拌装置に水40部、SN-デイスパーザント5040(ポリアクリル酸ソーダ系分散剤)0.4部(固形分換算)および水酸化ナトリウム0.1部を入れ、攪拌下ブレディスパーズドクレ-55部、軽質炭酸カルシウム45部を加えカラースラリーをつくり、これにスチレン-ブタジエン共重合ラテックス12部(固形分換算)上記グラフト重合体または比較例材料0.3部(固形分換算)、ノブラートC-104(ステアリン酸カルシウム)1部(固形分換算)

および水を加え、固形分 67% として作製した。コーティングカラーについてブルックフィールド粘度とハイシエア粘度 (4400 rpm) を測定し、ウォーレン法にて保水性を測定した。塗工紙は坪量 65 gr/m^2 の市販上質紙にコーティングカラーをバーコーターで塗工し (塗工量 20 gr/m^2) 調湿後、温度 50°C 、線圧 80 kg/cm でスーパーカレンダーにかけて作成し、塗工紙物性を測定した。表面サイズ試験は内添サイズ剤としてロジンサイズ剤をパルプに対し 0.1 重量% (固形分) 添加し、ハンドシートマシンにより坪量 60 gr/m^2 の原紙を得、これに試験サンプルをサイズプレス装置でサイズプレスし乾燥後 IGT 強度およびステキヒトサイズ度を測定した。

表 1 および 2 の結果から明らかなように本発明のグラフト重合体は紙の表面処理剤として良好な塗工性を付与し、かつ塗工紙の光沢、強度を向上させ、またサイズ剤としても優れた性能を有する。

第 1 表

添 加 剤 (注 1)	コーティングカラー物性			塗 工 紙 物 性				
	ブルックフィールド粘度 60 rpm 25°C (cps)	ハイシエア粘度 4400 rpm 25°C (cps)	保 水 性 (sec)	平滑度 (sec)	白 色 度 (%)	白紙光沢 75° (%)	印刷光沢 75° (%)	ドライピック (注 2)
I	715	22.8	38	630	83.1	83.8	85.9	7
I'	2170	38.9	52	605	83.2	83.8	86.1	7
II	736	25.6	35	620	83.1	83.3	85.6	8
III	1320	28.4	55	610	83.0	83.0	85.8	9.5
IV	1210	26.5	52	635	83.1	84.1	86.6	8
V	695	21.0	30	640	83.2	83.7	86.0	6
VI	775	26.8	39	636	83.2	84.1	86.1	7
VII	810	28.4	41	610	83.1	83.8	85.9	9
無 添 加	680	20.5	15	580	83.0	81.0	82.9	8
比 例 I (ポリアクリル酸ノグ)	2260	44.0	22	575	83.1	81.3	83.4	6.5
II (ポリエチレンオキド)	1890	40.4	20	620	83.2	81.5	83.2	4
III (I と II の混合物)	2080	42.6	21	610	83.1	81.3	83.3	6
IV (CMC)	1920	38.7	30	605	83.2	81.2	83.5	6
V (アルギン酸ノグ)	2330	45.3	35	590	83.0	81.0	83.8	7
VI (V の未加水分解物)	800	29.3	18	590	82.9	79.1	80.2	7

(注 1) I' とは前記コーティングカラー配合処方中、グラフト重合体 (I) の配合量を 5 部に増やしたコーティングカラーについての試験結果。

(注 2) 10 段階評価: (良) 10 ~ 1 (不良)

第 2 表

実 施 例	添 加 剤	塗 工 量 ($g/r/m^2$)	I G T 強度 (cm/sec)	ステキヒトサイズ度 (sec)
比 較 例	III	0.51	132	22.0
	IV	0.52	119	21.5
比 較 例	無 添 加	0.53	51	7.0
	V (ポリアクリル酸ソーダ)	0.51	57	16.0
	VI (ポリエチレンオキシド)	0.52	53	7.0
	V (VとVIの混合物)	0.52	55	12.5
	VII (酸化炭粉)	0.50	65	14.0